

Docket No. 217791US0XCONT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Satoshi HIRAHARA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: ACTIVATED CARBON FOR USE IN ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITORS



REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP01/03820, filed May 7, 2001, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	P. 2000-13653	MAY 9, 2000
WIPO	PCT/JP01/03820	MAY 7, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- (B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

William E. Beaumont
Registration No. 30,996



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1050 U.S.PTO
10/040419
01/09/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 5月 9日

出願番号
Application Number:

特願2000-136253

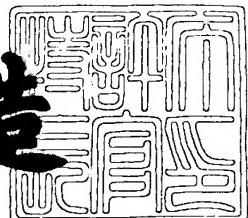
出願人
Applicant(s):

三菱化学株式会社
トヨタ自動車株式会社

2001年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3032495

【書類名】 特許願

【整理番号】 TSN2000-59

【提出日】 平成12年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/08

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用活性炭

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学
株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 平原 聰

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 三菱化学
株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 竹田 由孝

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 土岐 和幸

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068065

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 一

【電話番号】 03-3893-5411

【選任した代理人】

【識別番号】 100077436

【弁理士】

【氏名又は名称】 松田 寿美子

【電話番号】 03-3893-5411

【選任した代理人】

【識別番号】 100077078

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 久美

【電話番号】 03-3893-5411

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010102

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807571

【包括委任状番号】 9807574

【包括委任状番号】 9807573

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用活性炭

【特許請求の範囲】

【請求項1】 やしがらを炭化してなる活性炭であって、BET比表面積が $2000\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均細孔径が $2.0\text{nm}(20\text{\AA})$ 以上 $2.2\text{nm}(22\text{\AA})$ 以下であり、かつクランストンインクレー法で算出した細孔直径 $5.0\text{nm}(50\text{\AA})$ から $30.0\text{nm}(300\text{\AA})$ 間の細孔容積が $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用活性炭。

【請求項2】 活性炭 1g 当たりの酸素含有量が 1mg 以上 20mg 以下であり、かつ非水系電解液中における対極リチウムでの自然電位が 2.85V 以上 3.03V 以下であることを特徴とする請求項1記載の電気二重層キャパシタ用活性炭。

【請求項3】 やしがら炭化物を水蒸気賦活して取得されることを特徴とする請求項1または2に記載の電気二重層キャパシタ用活性炭。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気二重層キャパシタ用活性炭に関する。詳しくは、やしがらを原料とする、高い出力密度を有し、耐久性にも優れた特性の電気二重層キャパシタ用活性炭に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境対策の点から、自動車分野でも燃費のさらなる向上、排気ガスを更に浄化するための開発が行われている。この開発の取り組みの一環として、ハイブリッド自動車、電気自動車の技術開発が進められている。これらの技術開発に関連して駆動系パワーアシストあるいはエネルギー回生の用途に電気二重層キャパシタの実用化が注目されている。電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解液の界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としており、

鉛蓄電池、ニッケル水素二次電池等の二次電池と比べて大電流による急速充放電ができることが長所である。分極性電極の材料としては、界面が大きく、かつ導電性に優れる点から、通常、活性炭が用いられる。ハイブリッド自動車、電気自動車用途で求められる電気二重層キャパシタは、静電容量（F）のみならず、100アンペアオーダーの大電流で繰り返し充電・放電が可能な高い出力（W）密度が求められており、多くの技術的課題を残している。そこで、出力密度を上げるために、活性炭を主体とする多孔性電極、集電体、セパレータの厚さを適正化したり（特開平11-317332号公報）、アルミニウムを含浸した活性炭の複合電極を分極性電極とする（特表平10-509560号公報）等の電極作製技術が提案されている。

【0003】

一方、電気二重層キャパシタの電極材料に、活性炭に代表される炭素質物質を使用することが、特公昭60-15138号公報、特開平1-321620号公報、特開平3-180013号公報、特公平6-56827号公報、特公平4-44407号公報、特公平4-77070号公報等に提示されている。特公平4-70770号公報では、平均細孔径が1.5nm(15Å)以上の活性炭が温度特性に優れるとしている。特開平3-180013号公報では、活性炭中の含有酸素量を25~35重量%とすることにより電気二重層キャパシタの静電容量を向上させることが可能であるとしている。特開昭63-187614号公報では、比表面積1800~3500m²/g、平均細孔径0.5~1.5nm(5~15Å)、かつ全細孔容積に占める直径2.0nm(20Å)以上の細孔容積が全細孔容積の20~40%である粉末活性炭が高い静電容量を示すとしている。特公昭60-15138号公報では、フェノール系纖維を炭化したのち賦活処理して得た纖維状炭素がキャパシタ用電極材として適しているとしている。

【0004】

しかしながら、これらの公報に記載された電気二重層キャパシタ用電極材は、いずれも体積当たりあるいは重量当たりの静電容量（F/g、F/cm³）を大きくすることをめざしたものであるため、その具体的実施例での充放電試験においては、電極単位面積当たりの放電電流密度は0.1~2mA/cm²程度とか

なり小さいものであり、高電流密度、例えば 10 mA/cm^2 以上の大きな電流密度における電極材料としての効果は全く確認されておらず、これらは上述の高出力用途に適した活性炭を何等開示するものではない。また、特公昭60-15138号公報に記載されたフェノール樹脂を原料とした活性炭炭素繊維織布は、粉末活性炭を成型または塗布して得られる電極と比較し、電気抵抗が小さいというのが特長であり、その意味では高出力が期待できて好ましい。しかしながら、その電極の嵩密度が小さく、重量当たりの出力は大きいが体積当たりの容量が小さいという欠点があった。

【0005】

したがって、これらの公報に記載された活性炭を電極材に用いた電気二重層キャパシタは、静電容量が比較的大きいためエネルギー密度は増加するものの、単位体積あたりの出力密度はかならずしも大きいとは言えない。

さらに、電気二重層キャパシタに求められる特長は、従来の二次電池と比べて、使用可能な充電放電サイクル回数が大きく、連続電圧印加試験時の容量低下が小さい等の耐久性が高いことである。前述の特開平3-180013号公報に記載された、多量の酸素を含有する活性炭を電極材に使用した電気二重層キャパシタでは、充放電時に抵抗増加等による大幅な容量低下が起こるため、耐久性に大きな課題がある。

上記の如き公知の活性炭を用いる電極材においても、その電極作製法を改善することにより電極の内部抵抗を低減し、出力密度をある程度増加させることは可能であるが、高い出力密度を有し、かつ耐久性に優れた電気二重層キャパシタ用活性炭は依然として見い出されていないと言える。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、体積当たりの出力密度が大きく、かつ、大電流下での充放電サイクルを繰り返したり、或いは一定電圧を長時間連続して印加した場合でも、出力密度の低下が少ない電気二重層キャパシタに適した活性炭を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく銳意検討した結果、特定の原料を適切な条件下で賦活処理することにより得られた活性炭が、適切な細孔分布、比表面積、表面状態、及び電気化学特性を有し、それによって体積当たりの出力密度が大きく、かつ耐久性に優れることを見い出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨は、やしがらを炭化してなる活性炭であって、BET比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均細孔径が $2.0\text{ nm}(20\text{\AA})$ 以上 $2.2\text{ nm}(22\text{\AA})$ 以下であり、かつクランストンインクレー法で算出した細孔直径 $5.0\text{ nm}(50\text{\AA})$ から $30.0\text{ nm}(300\text{\AA})$ 間の細孔容積が $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用活性炭に存する。

【0008】

本発明の好ましい態様として、上記の電気二重層キャパシタ用活性炭において、活性炭 1 g 当たりの酸素含有量が 1 mg 以上 20 mg 以下であり、かつ非水系電解液中における対極リチウムでの自然電位が 2.85 V 以上 3.03 V 以下であること、及び該活性炭がやしがら炭化物を水蒸気賦活して取得されることを挙げることができる。

【0009】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、やしがらを炭化してなる活性炭であって、BET比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であること、平均細孔径が $2.0\text{ nm}(20\text{\AA})$ 以上 $2.2\text{ nm}(22\text{\AA})$ 以下であること、及びクランストンインクレー法で算出した細孔直径 $5.0\text{ nm}(50\text{\AA})$ ～ $30.0\text{ nm}(300\text{\AA})$ の細孔容積が $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることの各物性を充たすことが必須であって、好ましくは、活性炭 1 g 当たりの酸素含有量が 1 g 以上 20 mg 以下であり、かつ非水系電解液中における対極リチウムでの自然電位が 2.85 V 以上 3.03 V 以下である物性を更に充たすことである。

【0010】

これらの物性を充たす本発明の活性炭を分極性電極材料とする電気二重層キャパシタにおいては、活性炭の嵩密度が高く、かつ活性炭の細孔中に存在する電解液の電解質イオン、溶媒分子のイオン導電性が大きくなり、大電流での充放電であっても、十分に高い出力を発現することが可能である。また、活性炭に存在する含酸素量を適切な量に調節し、かつ、非水系電解液中における活性炭電極の自然電位を適切な範囲に調節することにより、電気二重層キャパシタの耐久性をより向上させることが可能である。

さらに、本発明は、やしがらを原料とした活性炭からこのような優れた特性を発現させることができるので、フェノール樹脂等の高価な合成樹脂を原料としたものと比べて生産性、コスト性に優れる特長を有するのである。

【0011】

本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、活性炭の比表面積は大きすぎると嵩密度が低下して、単位体積あたりの出力が低下するので、窒素吸着法による BET法により求めた BET比表面積は、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを必須とし、好ましくは $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $2050\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積がこの範囲を超えて小さすぎると単位重量あたりの出力が低下し好ましくない。

また本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、平均細孔径が 2.0 nm (20 \AA)以上 2.2 nm (22 \AA)以下であることを必須とする。平均細孔径が小さすぎると、大電流下における充放電時に細孔内での電解イオンの拡散抵抗によると思われる電気抵抗が増加するため高出力用途には適さず、他方、大きすぎると、活性炭の嵩密度が低下し、単位体積当たりの出力が低下するため好ましくない。好ましくは 2.0 nm (20 \AA)以上 2.15 nm (21.5 \AA)以下であり、より好ましくは 2.05 nm (20.5 \AA)以上 2.15 nm (21.5 \AA)以下である。

【0012】

更に、本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、クランストンインクレー法で算出した細孔直径 5.0 nm (50 \AA)～ 30.0 nm (300 \AA)間の細孔容積は、

$0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ ～ $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ であることを必須とする。細孔容積が大きすぎると電極の嵩密度が低下し、体積当たりの出力が小さくなるため好ましくない。また小さすぎると電極の内部抵抗が増加し、結果として出力密度が小さくなる。好ましくは 0.07 ～ $0.13\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、より好ましくは 0.08 ～ $0.11\text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0013】

本発明の電磁二重層キャパシタ用活性炭は、原料がやしがらであることを必須とする。通常、やしがら以外の活性炭の原料としては、石油系ピッチ、石油コーケス、タールピッチを紡糸した纖維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等多種多用のものが挙げられるが、例えばフェノール樹脂を活性炭の原料とした場合、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するものを得ることは可能であるが、平均細孔径、及び 5.0 nm (50\AA)～ 30.0 nm (300\AA)間の細孔容積を前記のような特定範囲に調節することは困難である。

【0014】

本発明の活性炭は、やしがらを炭化後、賦活することにより得られるが、賦活法は、ガス賦活法と薬品賦活法に大別される。ガス賦活法は、薬品賦活が化学的な活性化であるのに対して、物理的な活性化ともいわれ、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガスなどと接触反応させることにより活性炭を生成する。薬品賦活法は、原料に賦活薬品を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水および酸化反応により活性炭を得る方法である。使用される薬品としては、塩化亜鉛、りん酸、りん酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム等がある。

活性炭の製法に関しては特に制限されず、生成した活性炭が前記特性を満足する限り、上記方法に限られないが、これらの賦活法のうち、水蒸気賦活法で得られる活性炭が電気二重層キャパシタの耐久性に優れ、かつ製造コストも安い特長を有するので水蒸気賦活法が有利である。

また、活性炭の形状は、破碎状、粒状、顆粒、纖維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

【0015】

本発明における水蒸気賦活法で得られる活性炭は、やしがらを粉碎・調粒したものを、不活性雰囲気中で炭化処理（乾留）して得られたやしがらチャーを、800°C以上1300°C以下、好ましくは850°C以上1200°C以下、より好ましくは900°C以上1100°C以下で、30体積%以上100体積%以下の水蒸気ガス雰囲気を含む窒素、アルゴン、燃焼排ガス等の不活性ガス中で熱処理することにより得られる。

賦活前のやしがら、あるいはやしがらチャー、及び賦活処理して得られた活性炭を、塩酸、硝酸、硫酸等の酸水溶液中で洗浄して、炭素中に含まれる金属不純物、灰分等を除去したものも本発明に含まれる。

賦活処理後の活性炭を、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性雰囲気下で、500~2500°C、好ましくは700~1500°Cで熱処理し、不要な表面官能基を除去したり、炭素の結晶性を発達させて電子伝導性を増加させても良い。

粒状の活性炭の場合、電極の嵩密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は30μm以下が好ましく、より好ましくは7~20μmである。

【0016】

本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシタにおいて、該電解液中の自然電位が、Li/Li⁺を対極とした場合、2.85V以上3.03V以下であることが好ましく、より好ましくは、2.90~3.00Vである。自然電位が大きすぎると、例えば、活性炭を正極として組み立てた電気二重層キャパシタに2.5V以上を印加した場合、正極の充電後の電位が約4.3V（対Li/Li⁺）となり、電解液の酸化分解電位（4.3V以上）に達するので、その結果、電解液の分解反応が生じ、電気二重層キャパシタの耐久性は低下する。なお、自然電位が2.85Vより小さいものは、上記の製法においては、通常得られない。

本発明における正極の炭素質電極の自然電位測定は、通常の電気化学的手法を用いて行われる。非水系電解液での電位測定は、水溶液での標準水素電極のよう

な電位基準は厳密には定義されていないが、実際には、銀-塩化銀電極、白金電極、リチウム電極等の電極を用いて一般に広く行われており、本発明においても同様な方法で測定可能である。

【0017】

活性炭中に含まれる酸素量は電気二重層キャパシタの耐久性に影響を及ぼすので、その含酸素量を適切な量に調節することが好ましい。本発明では、活性炭1gあたりの含酸素量は1mg以上20mg以下が好ましく、より好ましくは2mg以上10mg以下である。本発明の含酸素量とは、真空中またはアルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で、活性炭を1000°C付近で熱処理し、その際に発生した分解ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)を定量し、これらの分子に含まれる酸素量を総和で示す値である。ここで、熱分解温度が1000°C付近であることから、この酸素量は、活性炭中の含酸素官能基、すなわち、カルボキシル基、フェノール基、ケトン類等に相当しており、言い換えると、本発明中の含酸素量とは、活性炭中に含まれる含酸素官能基の総量を示す指標であると言える。

活性炭1g中の含酸素量が上記範囲を超えて多すぎると、電気二重層キャパシタの充放電時にセル内に含酸素官能基の分解または電解液との反応によると推定されるガス発生による電気抵抗の増加が生じ、キャパシタの耐久特性は低下するために好ましくない。また上記範囲より少なすぎると、電極作製時に電極用接着剤との親和性が低下し、結果として電極の嵩密度が低下するため、単位体積あたりの出力が低下するので好ましくない。

【0018】

本発明の活性炭を用いて電気二重層キャパシタを構成する場合について、以下に述べる。

活性炭を主体とする分極性電極は、常法により形成され、主に活性炭とバインダーから構成されるが、電極に導電性を付与するために、さらに導電性物質を添加しても良い。活性炭は、従来より知られている方法により成形することが可能である。例えば、活性炭とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成形することにより成形体として得ること

が出来る。また、活性炭に比較的軟化点の高い石炭ピッチをバインダーとして添加・混合後、成型したものを、不活性雰囲気中でバインダーの熱分解温度以上まで焼成して成型体を得ることもできる。さらに、導電剤、バインダーを用いず、活性炭のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極は、薄い塗布膜、シート状または板状の成形体、さらには複合物からなる板状成形体のいずれであっても良い。

【0019】

活性炭電極に用いられる導電剤としては、アセチレンブラック、ケッテンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素纖維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましい。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッテンブラックが特に好ましく、活性炭との配合量は、活性炭の嵩密度により異なるが多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の重量の5~50%、特に10~30%程度が好ましい。

【0020】

バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシセルロース、メチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂のうち少なくとも1種類以上用いるのが好ましい。

集電体は電気化学的及び化学的に耐食性があればよく、特に限定するものではないが、例えば、正極としてはステンレス、アルミニウム、チタン、タンタル等が挙げられ、負極では、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、銅等が好適に使用される。

【0021】

電解液は非水系電解液が好ましい。非水系電解液の溶質としては、 R_4N^+ 、 R_4P^+ （ただし、Rは C_nH_{2n+1} で示されるアルキル基：n=1~4）、トリエチルメチルアンモニウムイオン等で示される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- または $CF_3SO_3^-$ なるアニオンとを組み合わせた塩、または、カチオンがリチウムイオンであるリチウム塩を用いる。リチウム塩としては、LiB

F_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ から選ばれる1つ以上の物質が好ましい。特に、電気導電性、安定性、及び低コスト性という点から、カチオンとして R_4N^+ （ただし、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基: $n = 1 \sim 4$ ）及びトリエチルメチルアンモニウムイオン、アニオンとして、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、及び SbF_6^- を組み合わせた塩が好ましい。

【0022】

これらの非水系電解液中の溶質濃度は電気二重層キャパシターの特性が十分引き出せるように、0.3~2.0モル/リットルが好ましく、特に、0.7モル/リットル以上1.9モル/リットル以下の濃度では、高い電気導電性が得られて好ましい。特に、-20°C以下の低温で充放電するとき、2.0モル/リットル以上の濃度では、電解液の電気導電性が低下し好ましくない。0.3モル/リットル以下では室温下、低温下とも電気導電度が小さく好ましくない。

電解液としてはテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート(Et_4NB_4)のプロピレンカーボネート溶液が好ましく、 Et_4NB_4 の濃度としては0.5~1.0モル/リットルが好ましい。

【0023】

非水系電解液の溶媒は特に限定するものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、N-メチルオキサゾリジノン、ジメチルスルホキシド、及びトリメチルスルホキシドから選ばれる1種類以上からなる有機溶媒が好ましい。電気化学的及び化学的安定性、電気伝導性に優れる点から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトンから選ばれる1種類以上の有機溶媒が特に好ましい。ただし、エチレンカーボネート等の高融点溶媒は、単独では低温下では固体となるため使用できず、プロピレンカーボネート等との低

融点溶媒との混合溶媒とする必要がある。

非水系電解液中の水分は、高い耐電圧が得られるように200ppm以下、さらには50ppm以下が好ましい。

【0024】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例により更に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例により限定されるものではない。

【0025】

実施例1～3、比較例1～3

活性炭の製造例

やしがらチャー(50g)を、900℃、水蒸気濃度60体積%を含む窒素ガスを流通させたロータリーキルンに入れ、水蒸気賦活を行った。賦活時間は、下記に示すように実施例毎に変えた。得られた賦活物を、塩酸中で洗浄後、脱塩水で繰り返し洗浄した。洗浄後、賦活物を乾燥し、乾燥後、これらの賦活物を粉碎して平均粒径が10～20μmの活性炭粉末を得た(実施例1～3、比較例1、3)。比較例2では、やしがらチャーのかわりに、瀝青炭の粉碎物を窒素雰囲気中700℃で炭化して得られた石炭炭化物を用いた以外は、実施例と同様な条件で活性炭粉末を製造した。

【0026】

【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
賦活時間(分)	150	135	130	80	140	120

【0027】

活性炭の物性測定

得られた活性炭粉末のBET比表面積、細孔直径5.0nm(50Å)～30.0nm(300Å)間の細孔容積、及び全細孔容積は、ソープトマチック1800型(ファイソン社製)を用い、該活性炭粉末の液体窒素温度における各相対圧力下で

の窒素ガスの各平衡吸着量を測定して得られる活性炭の吸着等温線より算出した。

活性炭粉末の平均細孔直径は、活性炭の細孔形状を円柱状に仮定し、上記の吸着等温線から求めた全細孔容積と BET 比表面積から算出した。

活性炭中の含有酸素量は、以下のようにして求めた。

約 1 g の活性炭粉末を入れた石英硝子製反応管を約 1000°C に加熱し、その際に発生したガスをガスクロマトグラフ分析装置に注入し、発生ガス中の CO 及び CO₂ 成分を定量した。定量した CO 及び CO₂ 中の各々の酸素量の和を求め、活性炭 1 g 当たりの含有酸素量を算出した。

以上のようにして算出した活性炭の物性値を表-1 に示す。

【0028】

【表2】

表-1 (活性炭の物性値)

		原料	比表面積 m ² /g	全細孔容積 cm ³ /g	平均細孔径 nm	5.0-30.0nm 容積 cm ³ /g	含酸素量 mg/g	自然電位 V vs Li/Li ⁺
実	1	やしがら	2250	1.14	2.03	0.075	8.5	3.01
施	2	やしがら	2154	1.08	2.01	0.126	9.1	3.02
例	3	やしがら	2147	1.07	2.00	0.121	1.8	2.99
比	1	やしがら	1589	0.74	1.87	0.035	1.9	2.98
較	2	石炭	1387	0.73	2.10	0.666	9.2	3.02
例	3	やしがら	1960	0.98	2.01	0.122	21	3.05

【0029】

試験例 1

(活性炭のキャパシタ特性評価-1)

製造例で得られた活性炭 8 重量部、導電性カーボンブラック 3 重量部、セルロース系バインダー 3 重量部の混合物に蒸留水を添加した後、これらを混練して電極塗布用ペーストを得た。得られたペーストをエッティングしたアルミ箔に塗布・乾燥することにより活性炭ペーストの膜厚が 40 μm の電極体を得た。上記の電極体から有効電極面積 7.07 cm × 7.07 cm (50 cm²) の 2 枚の電極

体を得て、各々を正極、負極とした。この正極と負極とを活性炭電極膜を内側にして、セルロース系セパレータを介して対向させて電気化学素子を得た。この素子を硝子板で挟み込み、さらに硝子板の外側をステンレス製板で挟み込んだ後、該素子をボルトナットで固定し、電気二重層キャパシタ素子とした。得られたキャパシタ素子を真空中で加熱乾燥して不純物を取り除いた。次に、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ のプロピレンカーボネート溶液を電解液として素子に含浸させて、これを電気二重層キャパシタとした。

【0030】

得られた電気二重層キャパシタを25℃の恒温槽中で、市販の充放電試験装置により2.5V印加した後、放電した。放電曲線から、静電容量 (F/cm^3)、内部抵抗 (Ω)、及び2.5Vから1.5V間を2秒間で放電した場合の出力密度 (W/cm^3) を算出した。ただし、単位体積当たりのキャパシタ特性 (F/cm^3 、 W/cm^3) は、得られた放電曲線から求めた静電容量 (F) 及び出力 (W) を活性炭電極膜の体積当たりに換算することにより算出した。算出したキャパシタ特性を表-2に示す。

【0031】

【表3】

表-2 (キャパシタ初期特性、25℃/2.5V)

	静電容量 F/cm^3	内部抵抗 Ω	2秒間出力 W/cm^3
実施例1	13.0	0.15	7.8
実施例2	12.2	0.14	7.4
実施例3	12.5	0.14	7.7
比較例1	12.1	0.19	6.8
比較例2	9.7	0.15	6.6

【0032】

試験例2

(活性炭のキャパシタ特性評価-2)

電気二重層キャパシタの耐久性能試験は以下のようにして実施した。

製造例で得られた活性炭粉末80重量%、アセチレンブラック10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練した後、錠剤成型器（日本分光社製）を用い、油圧プレスで直径10mm、厚さ0.5mmとなるように50kgf/cm²の圧力で加圧成形して円盤状の成型体を得、これを正極成型体とした。同様にして成型体をさらに1枚作製し、これを負極成型体とした。得られた2枚の成型体を0.1torr以下の真空中、300°Cで3時間乾燥した。乾燥した2枚の成型体を窒素ガス雰囲気中のドライボックス中に移した後、正・負極の成型体を電解液である(C₂H₅)₄NBF₄のプロピレンカーボネート溶液に真空含浸した。次に、ポリエチレン製セパレータを介して、電解液を含浸させた正極成型体及び負極成型体を対向させた後、これらをステンレス製コインセル中にかしめ封じて、コインセル型電気二重層キャパシタを得た。

【0033】

得られたコインセル型電気二重層キャパシタを70°Cの恒温槽中で、HJ-201型充放電試験装置（北斗電工社製）にて2.8Vの電圧を印加後、放電した。得られた放電曲線から初期の静電容量(F)を求めた。次に、2.8Vを500時間連続印加した後、放電して、耐久性試験後の静電容量(F)を求めた。初期に対する耐久試験後の静電容量の変化率(%)を表-3に示した。

【0034】

【表4】

表-3 (耐久特性、70°C / 2.8V)

	初期容量 F	500hrs 後 F	変化率 %
実施例 1	1.57	1.43	91
実施例 2	1.49	1.37	92
比較例 3	1.47	1.15	78

【0035】

試験例 3

(活性炭の自然電位測定)

製造例で得られた活性炭粉末80重量%、アセチレンブラック10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練した後、錠剤成型器（日本分光社製）を用い、油圧プレスで直径10mm、厚さ0.5mmとなるように50kgf/cm²の圧力で加圧成形して円盤状の成型体を得た。この成型体を0.1torr以下の真空中、300°Cで3時間乾燥した。乾燥後の活性炭電極と直径10mmに打ち抜いた厚さ0.5mmの金属リチウム箔をポリエチレン製セパレータ（三菱化学社製）を介して対向させた後、活性炭電極と金属リチウム箔を外側から集電体である白金板で挟み込みこんだ。さらに集電体、活性炭電極、セパレータがよく接触するよう一番外側から2枚の厚さ5mmで4個のボルト孔をもつテフロン板で挟み込んだのち、これを1モル/リットル濃度のLiBF₄のプロピレンカーボネート溶液が入ったビーカーに浸漬した。次に、活性炭電極側と金属リチウム箔側の集電体の間に電位差計を介して結線して、活性炭電極の自然電位を測定した。各活性炭電極の対極をリチウムとした場合の自然電位(V vs Li/Li⁺)を表-1に示した。

【0036】

【発明の効果】

本発明のやしがらを原料とし、適切な細孔分布、比表面積、表面状態、及び電気化学特性を有する活性炭を使用することにより、体積当たりの出力密度が大きく、かつ、大電流下での充放電サイクルの繰り返しや、一定電圧を長時間連續で印加した場合でも、出力密度の低下が少ない電気二重層キャパシタを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

体積当たりの出力密度が大きく、かつ、大電流下での充放電サイクルの繰り返しや、長時間連続して一定電圧を印加しても、出力密度の低下が少ない電気二重層キャパシタに適した活性炭を提供する。

【解決手段】

やしがらを炭化してなる活性炭であって、BET比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均細孔径が $2.0\text{ nm}(20\text{\AA})$ 以上 $2.2\text{ nm}(22\text{\AA})$ 以下であり、かつクランストンインクレー法で算出した細孔直径 50\AA から 300\AA 間の細孔容積が $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用活性炭。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏 名 三菱化学株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地

氏 名 トヨタ自動車株式会社